

⑩ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenl. gungsschrift

⑪ DE 30 37 520 A 1

⑯ Int. Cl. 3:

C 08 G 81/02

C 08 L 25/00

C 08 L 77/00

DE 30 37 520 A 1

⑯ Aktenzeichen:

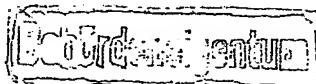
P 30 37 520.3-44

⑯ Anmeldetag:

3. 10. 80

⑯ Offenlegungstag:

9. 4. 81



⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

04.10.79 JP P127298-79      09.10.79 JP P129467-79  
14.11.79 JP P146506-79      08.02.80 JP P13560-80

⑯ Erfinder:

Kasahara, Hideo; Tazaki, Kichiya, Yokohama, Kanagawa,  
JP; Fukuda, Kunio, Chigasaki, Kanagawa, JP; Suzuki,  
Hiroshi, Tokyo, JP

⑯ Anmelder:

Asahi-Dow Ltd., Tokyo, JP

⑯ Vertreter:

von Füner, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Strehl, P., Dipl.-Ing.  
Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑯ Thermoplastisches Polymermaterial und Verfahren zu seiner Herstellung

DE 30 37 520 A 1

3037520

PATENTANWÄLTE  
SCHIFF v. FÜNER STREHL SCHÜBEL-HOPF EBBINGHAUS FINCK  
MARIAHILFPLATZ 2 & 3, MÜNCHEN 90  
POSTADRESSE: POSTFACH 95 01 60, D-8000 MÜNCHEN 95

ALSO PROFESSIONAL REPRESENTATIVES  
BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

KARL LUDWIG SCHIFF (1964 - 1978)  
DIPL. CHEM. DR. ALEXANDER v. FÜNER  
DIPL. ING. PETER STREHL  
DIPL. CHEM. DR. URSULA SCHÜBEL-HOPF  
DIPL. ING. DIETER EBBINGHAUS  
DR. ING. DIETER FINCK

TELEFON (089) 48 20 54  
TELEX 6-23 565 AURO D  
TELEGRAMME AUROMARCPAT MÜNCHEN

DEA - 13 455

ASAHI-DOW LIMITED

3. Oktober 1980

Thermoplastisches Polymermaterial und Verfahren zu  
seiner Herstellung

PATENTANSPRÜCHE

=====

1. Thermoplastisches Polymermaterial, bestehend überwiegend aus einem neuen Copolymeren, das aus Polymerketteneinheiten, die von einem Styrol-Copolymeren abgeleitet sind und aus Polymerketteneinheiten, die von einem Polyamid abgeleitet sind, aufgebaut ist, wobei (a) beide Arten von Polymerketteneinheiten chemisch aneinander gebunden sind und das Styrol-Copolymere aus einer Styrolverbindung, einem  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid und einem  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäureester in einem durch die Gleichungen (1) bis (3) definierten Mengenverhältnis gebildet ist:

130015/1033

- 2 -

$$\frac{X}{X + Y + Z} \times 100 = 40 \text{ bis } 98 \quad (1)$$

$$\frac{Y}{X + Y + Z} \times 100 = 2 \text{ bis } 30 \quad (2)$$

$$\frac{Z}{X + Y + Z} \times 100 = 0 \text{ bis } 58 \quad (3)$$

worin X die Molzahl der Styrolverbindung, Y die Molzahl des Säureanhydrids und Z die Molzahl des Esters bedeuten, mit der Maßgabe, daß im Fall Z = 0 Gleichung (2) folgendermaßen lautet:

$$\frac{Y}{X + Y + Z} = 2 \text{ bis } 15,$$

(b) das Styrol-Copolymere ein Molekulargewicht im Bereich zwischen 10 000 und 300 000 hat und (c) die Mikrostruktur des Polymermaterials eine feine Dispersion darstellt, deren dispergierte Phase einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 5  $\mu\text{m}$  hat.

2. Thermoplastisches Polymermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierte Phase in der Mikrostruktur des Polymermaterials einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 2  $\mu\text{m}$  aufweist.

3. Thermoplastisches Polymermaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Einheiten des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureesters in dem Styrol-Copolymeren der nachstehenden Gleichung genügt:

$$\frac{Z}{X + Y + Z} = 2 \text{ bis } 58$$

4. Thermoplastisches Polymermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrol-Copolymere ein Molekulargewicht im Bereich zwischen 10 000 und 300 000 hat und aus 40 bis 96 Mol-% der Styrolverbindung, 2 bis 20 Mol-% des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriids und 2 bis 58 Mol-% des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureesters gebildet ist.

5. Thermoplastisches Polymermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid Polycaprolactam mit einem Molekulargewicht zwischen 5 000 und 50 000 ist.

6. Thermoplastisches Polymermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid Polyhexamethylenadipamid mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 5 000 und 50 000 ist.

7. Thermoplastisches Polymermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens ein Antioxydationsmittel und/oder einen UltraviolettabSORBER enthält.

(8.) Verfahren zur Herstellung eines neuen Copolymeren, das aus Polymerketteneinheiten, die von einem Styrol-Copolymeren abgeleitet sind und aus Polymerketteneinheiten, die von einem Polyamid abgeleitet sind, aufgebaut ist, wobei beide Arten von Polymerketteneinheiten chemisch aneinander gebunden sind,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein Styrol-Copolymeres, das aus 85 bis 98 Mol-% einer Styrolverbindung und 2 bis 15 Mol-% eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids gebildet ist und ein Molekulargewicht im Bereich von 10 000 bis 300 000 hat, bei 260° bis 330°C unter einer ausreichenden Scherkraft in der Schmelze verknnetet, um eine Reaktion zwischen dem Styrol-Copolymeren und dem Polyamid hervorzurufen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Styrol-Copolymeres dem Verknneten in der Schmelze unterwirft, das aus 40 bis 96 Mol-% einer Styrolverbindung, 2 bis 30 Mol-% eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids und 2 bis 58 Mol-% eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureesters gebildet ist und ein Molekulargewicht von 10 000 bis 300 000 aufweist.

10. Glasfaserverstärkte Harzmasse, bestehend aus 40 bis 95 Gew.-% des thermoplastischen Polymermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und 5 bis 60 Gew.-% Glasfasern.

- 5 -

### BESCHREIBUNG

---

Die Erfindung betrifft ein thermoplastisches Polymermaterial, das hauptsächlich aus einem neuen Copolymeren besteht, das aus Ketteneinheiten eines Styrol-Copolymeren und Polyamid-Ketteneinheiten aufgebaut ist, wobei beide Einheiten chemisch miteinander verbunden sind und wobei das Styrol-Copolymere als Comonomeres die Einheiten eines  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Dicarbon-säureanhydrids enthält. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieses thermoplastischen Polymer-materials.

Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Styrol-Butadien-Copolymere und ähnliche Polymermaterialien werden wegen ihrer hohen Formbeständigkeit und guten Formbarkeit in weitem Umfang als Formmassen angewendet; ihre Chemikalienbeständigkeit, Wärmebeständigkeit und Abriebbeständigkeit lassen jedoch immer noch zu wünschen übrig. Andererseits hat man auch Polyamide bereits in weitem Umfang als Formmassen verwendet, da sie überlegene Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien, Wärme und Abrieb besitzen. Polyamide sind jedoch mit verschiedenen Nachteilen behaftet, wie starkes Schrumpfen während Verformungsverfahren, die zur Bildung von Vertiefungen und Verzerrungen der Formkörper führen können, hohe Hygroskopizität und eine wesentliche Verminderung der mechanischen Festigkeit und starke Dimensionsänderungen nach der Aufnahme von Feuchtigkeit.

Es wurde bereits ein Verfahren beschrieben, bei dem ein Polyamid mit Polystyrol oder einem Styrol-Acrylnitril-Copolymeren schmelzgemischt wird, um die Hygroskopizität und andere Eigenschaften des Polyamids zu verbessern (BE-PS 638940 und BE-PS 638941). Diese Methode ist jedoch mit schwerwiegenden Nach-

130015/1033

teilen verbunden, die dadurch verursacht werden, daß das Styrolpolymere oder -copolymere so schlechte Verträglichkeit mit Polyamiden zeigt, daß die aus solchen Gemischen hergestellten Formkörper die Erscheinung der schichtweisen Spaltung zeigen und schlechte mechanische Festigkeit besitzen. Aus diesem Grund sind diese Gemische nicht als zufriedenstellendes Formmaterial bekannt. In der US-PS 3 966 839 wird angegeben, daß Polystyrol und ein Polyamid unter Zugabe einer kleinen Menge eines niedermolekularen (Molekulargewicht 1 000 bis 3 000) Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren schmelzgemischt werden, das angewendet wird, um die Verträglichkeit zwischen dem Polyamid und dem Polystyrol zu verbessern. Durch die Zugabe des niedermolekularen Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren wird eine Verbesserung der Verträglichkeit dieser beiden Polymeren verursacht; diese ist jedoch immer noch unbefriedigend, so daß bei der Anwendung dieses Gemisches zur Herstellung von komplizierten Formkörpern durch Spritzgießen die vorstehend erwähnte Spaltung in Schichten auftreten kann, so daß die erhaltenen Formkörper unzureichende mechanische Festigkeit besitzen.

Die Reaktion eines niedermolekularen Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren (Molekulargewicht etwa 1 500) mit einem Alkyllamin wird in den US-Patentschriften 3 365 399 und 3 444 151 beschrieben. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt ist eine Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht und wird nur als Zusatz oder Dispergiermittel verwendet. Es existiert kein Stand der Technik, der die Anwendung dieses Reaktionsprodukts als Formmaterial nahelegen würde. Außerdem ist es gut bekannt, daß die Reaktion einer niedermolekularen Verbindung nicht direkt auf eine homologe hochmolekulare Verbindung übertragbar ist, da die Letztere geringe Reaktivität hat und zu Vernetzungsreaktionen neigt.

In jüngerer Zeit wurden zahlreiche Versuche unternommen, die Schlagfestigkeit von Polyamiden zu verbessern, indem ein Carboxylgruppen enthaltendes Olefinpolymeres oder ein Olefin-

Acrylat-Copolymeres mit dem Polyamid vermischt wurde. In diesen Fällen kann jedoch angenommen werden, daß die Endgruppen des Polyamids und die Carboxylgruppen über ionische Wasserstoffbindungen miteinander in Wechselwirkung stehen, daß jedoch keine Vernetzung oder Ppropfung verursacht wird. Ein derartiges Verfahren wird in der GB-PS 998 439 beschrieben.

Die GB-PS 1 440 030 betrifft ein Gemisch aus einem Polyamid mit einem Styrol-Methacrylat- oder Styrol-Acrylat-Copolymeren. Gemäß dieser Patentschrift ist jedoch keinerlei Reaktion zwischen dem Polyamid und dem Styrol-Copolymeren festzustellen.

Versuche der Anmelderin haben in gleicher Weise gezeigt, daß eine Kombination aus einem Polyamid und einem Styrol-Methacrylsäure- oder Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren nicht zu einer Formmasse mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit führen kann. Darüber hinaus wurde durch die Ergebnisse analytischer Untersuchungen nachgewiesen, daß die vorstehend erwähnte Kombination nicht zur Bildung eines Copolymeren führte, das Styrol-Methacrylsäure- oder Styrol-Methylmethacrylat-Copolymer-Ketteneinheiten und damit verbundene Polyamid-Ketten-einheiten aufweist.

Der Erfindung liegt demgegenüber die Aufgabe zugrunde, ein Polymermaterial zur Verfügung zu stellen, welches das gute Verhalten von Polystyrol einerseits und Polyamiden andererseits zeigt, jedoch frei von den Nachteilen der vorstehend beschriebenen Gemische ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein thermoplastisches Polymermaterial, das überwiegend aus einem neuen Copolymeren besteht, das aus Polymerketteneinheiten eines Styrol-Copolymeren mit Carbonsäureanhydrid-Einheiten und aus Polyamid-Ketteneinheiten gebildet ist, wobei beide Einheiten aneinander gebunden sind. (Dieses neue Copolymer wird nachstehend auch lediglich als "neues Copolymeres" bezeichnet.)

Erfindungsgemäß wird somit ein thermoplastisches polymeres Material zugänglich, das überwiegend aus einem neuen Copolymeren besteht, wobei dieses Copolymer dadurch gekennzeichnet ist, daß es Polymerketteneinheiten A aus einem statistischen Styrol-Copolymeren mit einem Molekulargewicht von 10 000 bis 300 000, das aus einer Styrolverbindung und einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid als wesentliche Komponenten gebildet ist, und Polymerketteneinheiten B aus einem Polyamid mit einem Molekulargewicht von 5 000 bis 50 000 aufweist, wobei die Polymerketteneinheiten A und B chemisch aneinander gebunden sind.

Das erfundungsgemäße thermoplastische Polymermaterial ist eine Formmasse mit guter mechanischer Festigkeit, hoher Formbeständigkeit, guter Verformbarkeit und guter Beständigkeit gegen Chemikalien, Wärme und Abrieb.

In den beigefügten Zeichnungen zeigt Figur 1 eine elektronenmikroskopische Fotografie eines neuen Copolymeren, bestehend aus Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Ketteneinheiten und Polycaprolactam-Ketteneinheiten, welches ein Beispiel für eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellt.

Figur 2 ist eine elektronenmikroskopische Fotografie eines Gemisches aus einem Styrol-Acrylnitril-Copolymeren und Polycaprolactam.

Zum besseren Verständnis der erfundungsgemäßen neuen Copolymeren werden diese nachstehend im Vergleich mit einem Gemisch aus einem Styrol-Acrylnitril-Copolymeren und einem Polyamid erläutert (nachstehend auch einfach als "Gemisch" bezeichnet).

Wenn das Gemisch der Lösungsmittelfaktionierung (unter Verwendung von Kresol/Methyläthylketon als Lösungsmittelsystem) unterworfen wird, so wird es vollständig in seine einzelnen Bestandteile, d.h. das Styrol-Acrylnitril-Copolymer und das Polyamid, getrennt, während das erfundungsgemäße neue Copolymer nicht fraktioniert werden kann, was anzeigt, daß das

Styrol-Copolymere, welches Dicarbonsäureanhydrid-Reste enthält, chemisch an das Polyamid gebunden ist. Aus der Tatsache, daß das Styrol-Copolymere zurückbleibt, wenn das neue Copolymer in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gelöst und zerstetzt wird und aus der Tatsache, daß das neue Copolymer bei der Thermoanalyse einen Peak in der Nähe des Schmelzpunkts des Polyamids zeigt, ist außerdem ersichtlich, daß das neue Copolymer eine besondere Struktur hat, in der die Ketteneinheiten des Styrol-Copolymeren, das Dicarbonsäureanhydridreste aufweist, an die Polyamid-Einheiten gebunden sind.

Ein weiterer Unterschied ist in den elektronenmikroskopischen Fotografien festzustellen. So ist beispielsweise in der in Fig. 1 gezeigten elektronenmikroskopischen Fotografie des erfundungsgemäßen Polymermaterials, das überwiegend aus dem neuen Copolymeren besteht, welches aus Ketteneinheiten eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und mit diesen verbundenen Ketteneinheiten von Polycaprolactam gebildet ist, eine feine Dispersion von Teilchen zu beobachten, deren Feinteiligkeit aufgrund der großen Differenz der Löslichkeitsparameter des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und des Polycaprolactams unerwartet ist. Eine solche Dispersion von Teilchen ist offensichtlich verschieden von dem Dispersionszustand, der in der in Fig. 2 gezeigten elektronenmikroskopischen Fotografie eines Gemisches aus einem Styrol-Acrylnitril-Copolymeren und Polycaprolactam zu beobachten ist.

Unter Berücksichtigung des vorstehend erläuterten wesentlichen Unterschiedes im Dispersionszustand der Teilchen kann gefolgert werden, daß ein thermoplastisches Polymermaterial, das von einem Styrol-Copolymeren und einem Polyamid abgeleitet ist, nur dann den Zustand einer feinen Dispersion von Teilchen (dispergierte Phase) mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 5  $\mu\text{m}$  zeigt, wenn zwischen den Polymeren eine Reaktion hervorgerufen wird, so daß das Polymermaterial überwiegend aus einem neuen Copolymeren besteht, das aus Polymerketten, die von den Styrol-Copolymeren abgeleitet sind, und aus Polymerketten, die von dem Polyamid abgeleitet sind.

130015/1033

tet sind, aufgebaut ist, wobei beide Arten von Ketten chemisch miteinander gebunden sind.

Wenn andererseits zwischen den Polymeren keine Reaktion verursacht wird, oder wenn die Kombination von Polymeren selbst nicht reaktiv ist, wie es bei einer Kombination aus einem Styrol-Acrylnitril-Copolymeren und einem Polyamid oder aus einem Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren und einem Polyamid der Fall ist, ist der erzielte Dispersionszustand so grob, daß die dispergierte Phase einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von mehr als 5  $\mu\text{m}$  aufweist. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser der dispergierten Phase in solchen Polymer-systemen kann durch Elektronenmikroskopie bestimmt werden. Wenn die dispergierte Phase kugelige Teilchen aufweist, wird nur der Durchmesser gemessen. Im Fall von elliptischen oder stabförmigen Teilchen der dispergierten Phase wird als Teilchendurchmesser die Hälfte der Summe aus der Hauptachse und der Nebenachse angenommen und somit der durchschnittliche Durchmesser errechnet.

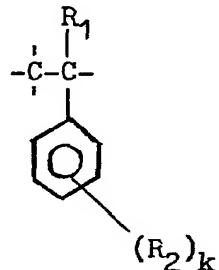
Wie vorstehend erläutert, besitzt das erfindungsgemäße thermoplastische Polymermaterial eine See-Insel-Mikrostruktur, in der eine dispergierte Phase (Inseln) in einer kontinuierlichen Phase (Matrix oder See) verteilt ist. Welche Polymeren die kontinuierliche und die dispergierte Phase darstellen, hängt von den relativen Anteilen des Styrol-Copolymeren und des Polyamids ab.

Bei ihrer Erprobung als Formmassen erweisen sich Polymergemische, in denen keine Reaktion zwischen den Polymerkomponenten stattfindet, beispielsweise Harzgemische im Zustand einer groben Dispersion, die durch Schmelzketten einer Kombination aus einem Styrol-Acrylnitril-Copolymeren und einem Polyamid oder einem Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren und einem Polyamid hergestellt werden, als schlechter, da die Erscheinung des Spaltens von Schichten bei Formkörpern beobachtet wird, die aus diesen Gemischen durch Spritzgießen oder andere Formverfahren hergestellt werden. Außerdem besitzen diese Formkörper schlechtere mechanische Festigkeit, so daß diese unumgesetzten

Polymergemische nicht befähigt sind, zufriedenstellende Formkörper zu ergeben.

Bei den erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymermaterialien, die aufgrund der Reaktion zwischen den Polymerkomponenten einen feinen Dispersionszustand besitzen und die vorherrschend aus einem neuen Copolymeren bestehen, das aus Styrol-Copolymer-Ketteneinheiten und Polyamid-Ketteneinheiten, die chemisch miteinander verbunden sind, aufgebaut ist, wird bei den aus diesen Massen hergestellten Formkörpern keine Spaltung von Schichten beobachtet und es können zufriedenstellende Formkörper mit überlegener mechanischer Festigkeit erhalten werden. Im Hinblick auf die mechanische Festigkeit und die Abriebbeständigkeit ist es zu bevorzugen, daß die dispergierten Teilchen so fein wie möglich sind. Bei den erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymermaterialien sollte der durchschnittliche Teilchendurchmesser der dispergierten Phase nicht mehr als 5 µm, vorzugsweise nicht mehr als 2 µm, betragen. Das neue Copolymer in dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymermaterial wird nachstehend ausführlicher beschrieben. Dieses neue Copolymer besteht aus zwei verschiedenen Arten von Baueinheiten, die aneinander gebunden sind, d.h. aus den Ketteneinheiten eines Styrol-Copolymeren, das Dicarbonsäure-anhydrid-Reste enthält und aus den Ketteneinheiten eines Polyamids.

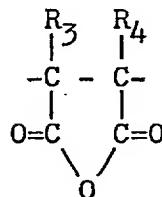
Die Ketteneinheiten des Styrol-Copolymeren, das Dicarbonsäure-anhydrid-Reste enthält, umfassen (1) eine Struktureinheit der Formel



worin  $R_1$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, jeder Rest  $R_2$  ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkyl-

130015/1033

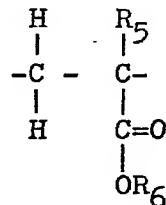
gruppe bedeuten und k für eine ganze Zahl steht; sowie (2) eine Struktureinheit der Formel



worin  $R_3$  und  $R_4$  jeweils für Wasserstoffatome, Halogenatome oder Alkylgruppen stehen, wobei beide Struktureinheiten statistisch verteilt sind.

Gemäß einer anderen Ausführungsform umfassen die Ketteneinheiten des Styrol-Copolymeren zusätzlich zu den Struktureinheiten (1) und (2)

(3) eine Struktureinheit der Formel



in der  $R_5$  und  $R_6$  jeweils Wasserstoffatome oder Alkylgruppen bedeuten, wobei auch diese Struktureinheiten wiederum statistisch verteilt sind.

Zu Monomeren, die nach ihrer Polymerisation die vorstehend genannte Struktureinheit (1) bilden, gehören Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und verschiedene ringsubstituierte Styrolderivate, einschließlich Methylstyrol, Butylstyrol und Chlorstyrol. Die Monomeren, welche die Struktureinheit (2) bilden, sind Anhydride von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Dicarbonsäuren, die mit den vorstehenden, die Struktureinheit (1) bildenden Monomeren copolymerisierbar sind, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Chlormaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Butenylbernsteinsäureanhydrid, Tetrahydropthalsäureanhydrid

und dergleichen. Die Monomeren, welche die Struktureinheit (3) bilden, sind Ester von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, die mit den vorstehenden Monomeren, welche die Struktureinheiten (1) oder (2) bilden, copolymerisierbar sind. Zu Beispielen für diese Ester gehören Alkylmethacrylate, wie Methylmethacrylat und Butylmethacrylat, Alkylacrylate, wie Methylacrylat und Butylacrylat u. dgl.

Die einzelnen Struktureinheiten (1) und (2) oder (1), (2) und (3), welche die Ketteneinheiten des Styrol-Copolymeren bilden, sind in dem erfindungsgemäßen Copolymeren in einem Mengenverhältnis vorhanden, welches durch die nachstehenden Gleichungen festgelegt ist:

- (i) Wenn das Styrol-Copolymere aus den Struktureinheiten (1) und (2) gebildet ist:

$$\frac{i}{i+j} \times 100 = 85 - 98 \text{ (vorzugsweise } 88 - 95)$$

$$\frac{j}{i+j} \times 100 = 2 - 15 \text{ (vorzugsweise } 5 - 12)$$

worin i und j die Molzahl der Struktureinheiten (1) bzw. (2) bedeutet; und

- (ii) wenn das Styrol-Copolymere Struktureinheiten (1), (2) und (3) umfaßt:

$$\frac{l}{l+m+n} \times 100 = 40 - 96$$

$$\frac{m}{l+m+n} \times 100 = 2 - 30 \text{ (vorzugsweise } 5 - 20)$$

$$\frac{n}{l+m+n} \times 100 = 2 - 58 \text{ (vorzugsweise } 5 - 50)$$

worin l die Molzahl der Einheiten (1), m die Molzahl der Einheiten (2) und n die Molzahl der Einheiten (3) bedeuten.

Besonders wichtig ist der Anteil der Struktureinheit (2) aus dem Dicarbonsäureanhydrid-Rest, der die Reaktivität des Styrol-

130015/1033

Copolymeren gegenüber Polyamiden wesentlich beeinflußt. Ein Anteil der Struktureinheit (2) in dem vorstehend definierter Bereich verursacht besonders günstige Ergebnisse im Hinblick auf die Formbarkeit und die mechanische Festigkeit des gebildeten erfindungsgemäßen Polymermaterials. Wenn die Struktureinheit (3), die von einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester abgeleitet ist, in die Styrol-Copolymerkette eingebaut wird, werden weitere vorteilhafte Ergebnisse erzielt, wie verbesserte Abriebbeständigkeit des Polymermaterials, besseres Aussehen der Formkörper und erhöhtes Fließvermögen bei der Verarbeitung durch Formungsvorgänge. Wenn auch der genaue Mechanismus nicht bekannt ist, wird doch angenommen, daß der Einbau der Struktureinheit (3) eine gleichmäßige Reaktion zwischen dem Styrol-Copolymeren und dem Polyamid ermöglicht und dadurch ein Polymermaterial mit gleichmäßigerer und feiner Mikrostruktur gebildet wird. Dies kann elektronenmikroskopisch bestätigt werden.

Beim Vergleich der elektronenmikroskopischen Fotografien werden bei einem von Methylmethacrylat freien Copolymeren (d.h. einem Copolymeren aus Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Ketteneinheiten und Polycaprolactam-Ketteneinheiten, die miteinander verbunden sind) dispergierte Teilchen mit einem Durchmesser von 500 bis 10 000 Å beobachtet, während bei einem Methylmethacrylat enthaltenden Copolymeren (d.h. einem Copolymeren aus Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Copolymer-Ketteneinheiten und Polycaprolactam-Ketteneinheiten, die miteinander verbunden sind, wobei das Methylmethacrylat in die Styrol-Copolymer-Ketteneinheiten eingeführt ist) weit feinere dispergierte Teilchen mit einem Durchmesser von 100 bis 1 000 Å zu beobachten sind.

Die Ketteneinheiten des Styrol-Copolymeren können außerdem noch eine andere Struktureinheit oder Struktureinheiten enthalten, die von einem oder mehreren Monomeren abgeleitet sind, welche mit den Monomeren copolymerisierbar sind, welche die Struktureinheiten (1), (2) bzw. (3) bilden, vorausgesetzt, daß der Anteil der anderen Einheit oder der anderen Einheiten nicht so

groß ist, daß ein merklicher Verlust des vorteilhaften Verhaltens bzw. der vorteilhaften Eigenschaften des Polystyrols eintritt. So können beispielsweise ein oder mehr Comonomere aus der Gruppe Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure und dgl. in die Ketteneinheiten des Styrol-Copolymeren in einer Menge von nicht mehr als 30 Mol-% (bezogen auf das Styrol-Copolymer) eingeführt werden.

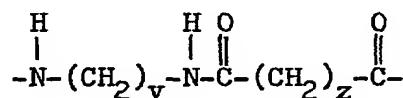
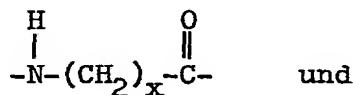
Vorzugsweise haben die Ketteneinheiten des Styrol-Copolymeren ein Molekulargewicht im Bereich von 10 000 bis 300 000. Ein weit niedrigeres oder höheres Molekulargewicht verursacht ungünstige Ergebnisse, wenn das Polymermaterial als Formmasse verwendet werden soll. Wenn daher die Styrol-Copolymer-Ketten-einheiten ein weit niedrigeres Molekulargewicht haben, besitzen die Formkörper eine in ungünstiger Weise verminderte mechanische Festigkeit. Es ist bekannt, daß eine Verminderung der mechanischen Festigkeit durch Vermischen mit einem anderen Polymeren mit höherem Molekulargewicht, beispielsweise Polystyrol oder hochschlagfestem Polystyrol, kompensiert werden kann, wie aus der US-PS 3 966 839 und der GB-PS 1 440 030 hervorgeht. In solchen gemischten Massen ist jedoch die Verträglichkeit schlecht, so daß die Schichtenspaltung eintreten kann, wenn eine solche Masse durch Spritzgießen zu einem Formkörper mit komplizierter Form verarbeitet wird. Ein übermäßig hohes Molekulargewicht der Ketteneinheiten des Styrol-Copolymeren führt dagegen zu einem neuen Copolymeren mit wesentlich verminderter Verformbarkeit, das für die praktische Anwendung nicht geeignet ist.

Speziell dann, wenn das Styrol-Copolymere ein binäres Copolymeres ist, das im wesentlichen aus Struktureinheiten (1) und (2) besteht, ist es schwierig, ein Polymermaterial mit guten mechanischen Eigenschaften zu erhalten, da durch die Reaktion zwischen einem solchen Copolymeren und einem Polyamid keine Vernetzungen gebildet werden. In diesen Fällen kann ein thermoplastisches Polymermaterial mit guter mechanischer Festigkeit nur dann erhalten werden, wenn das Styrol-Copolymere eine Zusammensetzung und ein Molekulargewicht entsprechend den vor-

stehenden Definitionen hat und in ausreichender Weise mit einem Polyamid umgesetzt ist. Im Fall eines Styrol-Terpolymeren, welches Struktureinheiten (1), (2) und (3) aufweist, wird in einfacher Weise ein thermoplastisches Polymermaterial mit guter mechanischer Festigkeit und anderen erwünschten Eigenschaften erhalten.

Zu Beispielen für bevorzugte Styrol-Copolymere, welche die Styrol-Copolymer-Ketteneinheiten bilden, gehören Styrol-Maleinsäureanhydrid-, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Acrylnitril-, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Butylacrylat-, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methacrylsäure-Copolymere und ähnliche Copolymere. Unter diesen Verbindungen wird ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Copolymeres besonders bevorzugt, da das erhaltene Polymermaterial besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Steifheit, das Fließvermögen während der Verformung und auf andere Eigenschaften ist.

Die Polyamid-Ketteneinheiten bestehen aus wiederkehrenden Struktureinheiten einer der nachstehenden Formeln:



worin jedes der Symbole x, y und z eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

Gemäß einer anderen Ausführungsform können die Polyamid-Ketteneinheiten aus einer Kombination der vorstehenden Struktureinheiten bestehen. Vorzugsweise bestehen sie aus einem Polyamid oder Copolyamid mit einem Molekulargewicht im Bereich von 5 000 bis 50 000.

Repräsentative Beispiele für bevorzugte Polyamide, welche die Polyamid-Ketteneinheiten darstellen, sind Polycaprolactam

(Nylon-6), Polyhexamethylenadipamid (Nylon-6,6), Polyhexamethylen-sebacamid (Nylon-6,10), Nyloncopolymeren vom Typ 6,6/6,10 oder vom Typ 6,6/6 u. dgl.

Die erfindungsgemäß zur Verfügung gestellten thermoplastischen Polymermaterialien sind, wie vorstehend erwähnt, Materialien, die überwiegend aus einem neuen Copolymeren bestehen, das aus Styrol-Copolymer-Ketteneinheiten und mit diesen verbundenen Polyamid-Ketteneinheiten aufgebaut ist. Das heißt, daß die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymermaterialien ausschließlich aus dem neuen Copolymeren bestehen können oder daß sie aus einer Kombination aus dem neuen Copolymeren mit unumgesetzt gebliebenem Styrol-Copolymeren, das Dicarbonsäureanhydridreste enthält, und unumgesetzt gebliebenem Polyamid bestehen können.

Außerdem können dem erfindungsgemäßen Polymermaterial andere thermoplastische Polymere zugesetzt werden, so lange dieser Zusatz die Mikrostruktur des Materials in Form einer feinen Dispersion nicht beeinträchtigt. So können beispielsweise dem thermoplastischen Polymermaterial Polyamide, Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren, Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, ABS-Harze, MBS-Harze, hochschlagfestes Polystyrol oder dergleichen einverleibt werden. In jedem Fall muß das neue Copolymeren den größten Teil, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymermaterials, ausmachen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymermaterialien sind thermoplastischer Natur und sind im Hinblick auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien, Wärme und Abrieb den Styrolpolymeren weit überlegen, während sie stark verminderte Formschrumpfung und stark verbesserte (verminderte) Hygroskopizität im Vergleich mit Polyamiden besitzen. Sie weisen außerdem gute Formbeständigkeit auf. Wegen dieser Eigenschaften sind sie wertvoll als Formmassen zur Herstellung von Formkörpern mit großen Abmessungen und zur Herstellung von Präzisionsformkörpern. Sie haben außerdem verbesserte Zähigkeit der Schmelze gegenüber Polyamiden, so daß sie zur Extrusionsverformung und Blasverformung geeignet sind. Sie können daher

zur Herstellung von Filmen und Folien, Platten, Flaschen und Laminaten und zur Drahtbeschichtung angewendet werden. Außerdem eignen sie sich als Materialien zur Herstellung von Schaumstoffen und Fasern.

Den erfindungsgemäßen Polymermaterialien können verschiedene Additive, einschließlich Pigmente, Farbstoffe, Wärmestabilisatoren, UV-Absorber, Weichmacher und Keimbildner zugesetzt werden, wie sie als Additive für Kunststoffe üblich sind. Insbesondere die Bewitterungsbeständigkeit der Polymermaterialien kann in weitem Umfang durch Zugabe eines Antioxydationsmittels, beispielsweise aus der Gruppe der Bisphenole, Propionate und Phosphite und/oder eines UV-Absorbers aus der Gruppe der Phenylsalicylate, Benzophenone und Benzotriazol-Verbindungen kontrolliert werden.

Es ist außerdem möglich, die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymermaterialien als Verbundmaterialien in Kombination mit faserförmigen Verstärkungsmaterialien, wie Glasfasern, Kohlenstoff-Fasern, aromatischen Polyamidfasern oder Asbestfasern und/oder anorganischen Füllstoffen, wie Calciumcarbonat, Talkum, Zinkoxid oder Siliciumdioxid, einzusetzen. Eine wesentliche Verbesserung der Wärmebeständigkeit kann speziell durch ein Verbundmaterial aus den erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymermaterialien mit Glasfasern erreicht werden, wobei eine Formmasse mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten wird. Als weitere vorteilhafte Eigenschaft zeigen derartige Verbundmaterialien weit besseres Verhalten beim Anstreichen bzw. Überziehen mit Anstrichmitteln, als glasfaserverstärkte Polyamide und glasfaserverstärkte Polystyrole. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien frei von Verzerrungen, die einen wesentlichen Nachteil von glasfaserverstärkten Polyamiden darstellen. Diese Materialien sind daher die bevorzugtesten Formmassen, die zur Herstellung von Formkörpern mit großen Abmessungen, wie Automobilteilen und Maschinenteilen, und zur Herstellung von Präzisionsformkörpern zugänglich sind.

Wie vorstehend erwähnt, kann das erfindungsgemäße thermoplastische Material in Form eines Gemisches einem thermoplastischen Polymeren, das einer anderen Klasse angehört, eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße thermoplastische Polymermaterial kann hergestellt werden, indem ein Styrol-Copolymeres, das als Comonomeres ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid enthält, und ein Polyamid unter Schmelzketten miteinander umgesetzt werden. Die Reaktion dieser Polymeren unter den Bedingungen des Schmelzketten kann unter Anwendung einer üblichen Schmelzketten- oder Mischvorrichtung für Harze durchgeführt werden, wie mit Hilfe eines Kneters, Banbury-Mischers oder eines Doppelschneckenextruders. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, das Schmelzketten der Polymeren unter einer wesentlichen Scherkraft durchzuführen. Wenn die Scherkraft unzureichend ist, um eine geeignete Schmelzkettenwirkung zu erreichen, so ist es schwierig, die gewünschte Reaktion zwischen den beiden Polymeren hervorzurufen.

Die Temperatur liegt vorzugsweise im Bereich von  $260^{\circ}$  bis  $330^{\circ}\text{C}$ , wenn das Styrol-Copolymere aus Struktureinheiten (1) und (2) besteht und im Bereich von  $240^{\circ}$  bis  $330^{\circ}\text{C}$ , wenn das Styrol-Copolymere aus Struktureinheiten (1), (2) und (3) besteht. Wenn die Temperatur, bei der das Schmelzketten durchgeführt wird, weit niedriger ist, kann die gewünschte Reaktion kaum hervorgerufen werden. Natürlich kann eine wesentliche Reaktion nicht eintreten, wenn beispielsweise die beiden Polymeren nur in Lösung vermischt werden. Eine weit höhere Temperatur kann den thermischen Abbau der Polymeren verursachen und ist daher ungünstig. Wenn das Styrol-Copolymere zusätzlich die Struktureinheit (3) umfaßt, hat es eine bessere Affinität und daher höhere Reaktivität gegenüber Polyamiden, so daß die Temperatur, bei der das Schmelzketten durchgeführt wird, innerhalb eines breiteren Bereiches gewählt werden kann. In jedem Fall sind wichtige Faktoren bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Polymermaterials die Scherkraft und die Temperatur während des Schmelzketten. Bei dem Schmelzket-

vorgang kann ein Reaktionsbeschleuniger zugesetzt werden, um die Reaktion zwischen den Polymeren zu beschleunigen.

Das Styrol-Copolymere, das als Comonomeres ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid enthält, welches zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymermaterials verwendet wird, kann aus einem Gemisch von Monomeren, welche die vorstehend genannten Struktureinheiten (1), (2) und gegebenenfalls (3) bilden, durch Polymerisation des Gemisches erhalten

zugsweise umfaßt das Styrol-Copolymere Struktureinheiten (1) und (2) oder Struktureinheiten (1), (2) und (3), die statistisch in dem gesamten Copolymeren verteilt sind. Wenn diese Struktureinheiten ungleichmäßig verteilt sind, wird keine gleichförmige Reaktion des Styrol-Copolymeren mit dem Polyamid erzielt. Als Maßnahme zum Erzielen eines Copolymeren mit statistischer Verteilung der Monomereneinheiten ist es bekannt, einen bestimmten Anteil des in höherer Rate verbrauchten Monomeren während des Verlaufs der Polymerisation zuzuführen, um die unterschiedliche Reaktivität der beiden Monomeren zu kompensieren. Diese Maßnahme kann bei der Herstellung des Styrol-copolymeren, das aus den Struktureinheiten (1), (2) und gegebenfalls (3) besteht, angewendet werden.

Bei der Reaktion des Styrol-Copolymeren mit einem Polyamid unter Schmelzkneten sind das Molekulargewicht und der Gehalt an Dicarbonsäureanhydrid-Resten des Styrol-Copolymeren besonders kritische Faktoren. Vorzugsweise hat das Styrol-Copolymere ein Molekulargewicht im Bereich von 10 000 bis 300 000. Ein höheres Molekulargewicht ist insofern nachteilig, als es zu einer wesentlich erhöhten Schmelzviskosität führt, wenn das Styrol-Copolymere zusammen mit dem Polyamid schmelzgeknetet wird, so daß ein Polymermaterial mit einer wesentlich verschlechterten Verformbarkeit erhalten wird. Wenn das Molekulargewicht des Styrol-Copolymeren weit niedriger ist, so ist die mechanische Festigkeit des resultierenden Polymermaterials schlecht.

Wie vorstehend erläutert wurde, ist der Gehalt des Styrol-

130015/1033

Copolymeren an Dicarbonsäureanhydrid-Resten ebenfalls kritisch. Die Struktureinheit (2) sollte daher in einem Anteil von 2 bis 15 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 12 Mol-%, in dem Styrol-Copolymeren vorliegen, wenn das Copolymer aus Struktureinheiten (1) und (2) besteht und in einem Anteil von 2 bis 30 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 20 Mol-% des Styrol-Copolymeren, wenn das Copolymer aus den Struktureinheiten (1), (2) und (3) besteht. Ein höherer oder niedrigerer Anteil an Dicarbonsäureanhydridresten führt nicht zu einem Styrol-Copolymeren, welches die geeignete Reaktivität gegenüber Polyamiden besitzt. In solchen Fällen kann kein Polymermaterial mit zufriedenstellender mechanischer Festigkeit und Verformbarkeit erhalten werden.

Wenn die Struktureinheit (3) in den Styrol-Copolymeren vorhanden ist, tritt die Vernetzung nicht leicht während des Schmelzknetens mit einem Polyamid ein. Aus diesem Grund ist es möglich, die Verfahrensbedingungen der Schmelzknetstufe innerhalb eines weiteren Bereiches auszuwählen und ein Styrol-Copolymeres einzusetzen, dessen Gehalt an Dicarbonsäureanhydrid-Resten innerhalb eines breiteren Bereiches liegt. Das Vorhandensein der Struktureinheiten (3) in den Styrol-Copolymeren führt zu weiteren Vorteilen, da das gebildete Polymermaterial verbesserte Widerstandsfähigkeit gegenüber Wärme und Abrieb, verbessertes Fließverhalten während des Verformens besitzt und die hergestellten Formkörper besseres Aussehen haben.

Die erfindungsgemäß verwendeten Styrol-Copolymeren, welche Dicarbonsäureanhydrid-Reste enthalten, umfassen kautschuk-verstärkte Styrolcopolymere, die durch Copolymerisation des Monomerengemisches in Gegenwart eines kautschukartigen elastomeren Polymeren, wie Polybutadien, Styrol-Butadien-Copolymerkautschuk oder Äthylen-Propylen-Copolymerkautschuk, hergestellt werden.

Das für die Zwecke der Erfindung verwendete Polyamid hat vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 5 000 bis 50 000 und enthält vorzugsweise 0,5 bis 1,0 endständige Aminogruppen pro Molekül.

130015/1033

Die Tatsache, daß das Schmelzkneten einer Kombination aus einem Copolymeren aus Styrol und einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten L-carbonsäureanhydrid und einem Polyamid zu einer Reaktion zwischen den beiden Polymeren führt, kann tatsächlich durch die Schmelz- und Lösungsviskositäten der gebildeten Polymermaterialien bestätigt werden, die höher sind, als die entsprechenden Viskositäten jedes der Ausgangspolymeren, d.h. des Styrol-Copolymeren und des Polyamids. Im Gegensatz dazu zeigt beispielsweise ein Gemisch aus einem Styrol-Acrylnitril-Copolymeren und einem Polyamid eine Schmelzviskosität und eine Lösungsviskosität, die jeweils zwischen den entsprechenden Werten des Styrol-Acrylnitril-Copolymeren und des Polyamids liegt und in diesem Fall sind die Schmelzviskosität und die Lösungsviskosität die additiven Werte aus den Daten der Komponenten des Gemisches.

Die Reaktion des Styrol-Copolymeren mit dem Polyamid führt zur Bildung eines neuen Copolymeren in hoher Ausbeute, so daß das Reaktionsprodukt (d.h. das Polymermaterial) nur kleine Anteile an nicht umgesetztem Styrol-Copolymeren und Polyamid enthält. Dies ist ersichtlich aus der Differenz der Lösungsmittelaffinität zwischen dem Reaktionsprodukt und den nicht umgesetzten Polymeren und aus den Ergebnissen eines Lösungsmittel-Fraktionierungstests. Die Tatsache, daß das Reaktionsprodukt nur eine geringe Menge an nicht-umgesetztem Polyamid enthält, kann somit durch das Löslichkeitsverhalten des Reaktionsprodukts in einem Toluol/Kresol-Mischlösungsmittel-System erkannt werden, während die Tatsache, daß das Reaktionsprodukt nur wenig nicht-umgesetztes Styrol-Copolymeres enthält, durch die Ergebnisse eines Lösungsmittel-Fraktionierungs-Tests bestätigt werden kann, der anzeigt, daß der Anteil des Reaktionsprodukts, der in Methyläthylketon gelöst wird, gering ist und daß das gelöste Polymere auch das neue Copolymeren umfaßt, in welchem Styrol-Copolymerketten an Polyamidketten gebunden sind.

130015/1033

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert, ohne daß sie auf diese beschränkt sein soll.

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1

50 Gewichtsteile Caprolactam (Amilan CM 1017, Handelsprodukt der Toyo-Rayon) wurden in Form von Pellets mit 50 Gewichtsteilen eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeren mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts (gemessen durch GPC) von 90 000, das 9 Mol-% Maleinsäureanhydrideinheiten und 8 Mol-% Methylmethacrylateinheiten enthielt (Beispiel 1) oder mit 50 Gewichtsteilen eines Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 90 000, das 8 Mol-% Methylmethacrylateinheiten enthielt (Vergleichsbeispiel 1) vermischt und das Gemisch wurde dann mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders bei 260°C schmelzgeknetet. Das gebildete Reaktionsprodukt (Beispiel 1) oder Gemisch (Vergleichsbeispiel 1) wurde dann den nachstehenden Tests unterworfen.

(1) Beobachtung unter dem Elektronenmikroskop:

Die elektronenmikroskopische Fotografie des Reaktionsprodukts aus dem Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeren und Polycaprolactam (erfindungsgemäßes Produkt) zeigte eine sehr feine Dispersion von Teilchen einer Größe von 100 bis 1 000 Å. Im Gegensatz dazu wurde in der elektronenmikroskopischen Fotografie des Gemisches aus Styrol-Methylmethacrylat-Copolymerem und Polycaprolactam eine grobe Dispersion von Teilchen mit einem Durchmesser von 6 µm oder mehr festgestellt und dadurch die Unverträglichkeit zwischen den beiden Polymeren nachgewiesen. Zwischen den Mikrofotografien dieser beiden Produkte sind somit wesentliche Unterschiede festzustellen.

(2) Prüfung durch Lösungsmittelfaktionierung:

Eine 10 g-Probe des Reaktionsprodukts (Beispiel 1) und des Gemisches (Vergleichsbeispiel 1) wurde abgewogen und in Kresol gelöst. Beide Proben lösten sich vollständig, ohne daß ein

unlöslicher Rückstand verblieb. Die erhaltene Lösung in Kresol wurde dann zu einer großen Menge an Methyläthylketon gegeben, wobei ein Niederschlag völlig abgeschieden wurde, der dann gewonnen wurde. Das so gewonnene Polymere wird als Polymeres (I) bezeichnet. Im Fall des Reaktionsprodukts wurden 8,1 g Polymeres (I) erhalten, während das aus dem Gemisch erhaltene Polymeres (I) 5,1 g wog. Aus der verbliebenen Lösung (Mutterlauge) wurde das gelöste Polymere (Polymeres (II)) gewonnen. Im Fall des Reaktionsprodukts hatte das Polymere (II) ein Gewicht von 1,8 g, während das aus dem Gemisch erhaltene Polymeres (II) ein Gewicht von 4,9 hatte.

Danach wurden die Polymeren (I) und (II) durch Infrarotspektroskopie analysiert. Im Fall des Reaktionsprodukts zeigten beide Polymerenanteile (I) und (II), sowohl das Spektrum des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeren, als auch von Polycaprolactam, während im Fall des Gemisches das Spektrum des Polymeren (I) dem von Polycaprolactam und das Spektrum des Polymeren (II) dem des Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren entsprach.

Aus den Ergebnissen des Lösungsmittelfraktionierungs-Tests ist somit ersichtlich, daß in dem erfundungsgemäß Beispiel das Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymer und das Polycaprolactam unter Bildung eines Copolymeren aneinander gebunden sind. Aus der Tatsache, daß die Menge des aus dem Reaktionsprodukt gewonnenen Polymeren (II) relativ gering ist und daß dieses Polymere (II) die Infrarotabsorptionsspektren sowohl des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeren, als auch von Polycaprolactam im Verhältnis von 65 % des Styrol-Terpolymeren zu 35 % Polycaprolactam zeigt, ist zu folgern, daß nur eine geringe Möglichkeit für das Vorliegen von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymerem, das nicht an Polycaprolactam gebunden ist, besteht.

### (3) Löslichkeitstest:

Durch den Löslichkeitstest wird das Reaktionsprodukt auf das Vorliegen von Polycaprolactam geprüft, welches nicht an das

130015 / 1033

Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymere gebunden ist.

Folgende drei Proben wurden hergestellt:

Probe A: Lösung von 1 g des Reaktionsprodukts in 100 ml Kresol;

Probe B: Lösung von 1 g des Gemisches in 100 ml Kresol;

Probe C: Lösung von 0,1 g Polycaprolactam in 100 ml Kresol.

Zu einem 5 ml-Anteil jeder Probe wurden 40 ml Toluol gegeben und die gebildete Lösung wurde 4 Tage lang stehengelassen.

Nach 4 Tagen wurde in die Probe A enthaltenden Lösung kein Niederschlag festgestellt, während in den Lösungen der Proben B und C sich Polymerabscheidungen gebildet hatten. Im Hinblick auf die Tatsache, daß ein Niederschlag selbst in einer Lösung mit niedrigerer Polycaprolactamkonzentration, wie in Probe C, abgeschieden wurde, besteht nur geringe Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen von Caprolactam, das nicht an Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeres gebunden ist, in dem Reaktionsprodukt.

Aus den Ergebnissen dieser Prüfungen kann gefolgert werden, daß das erfundungsgemäße neue Copolymer, welches aus dem Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeren und an dieses gebundenem Polycaprolactam besteht, im wesentlichen vollständig aus dem Reaktionsprodukt besteht und daß die physikalischen Eigenschaften des Reaktionsprodukts, die nachstehend beschrieben werden, gleichzeitig die Eigenschaften des neuen Copolymeren sind.

Aus der Tatsache, daß nur das Styrol-Copolymer zurückbleibt, nachdem das Reaktionsprodukt in konzentrierter Chlorwasserstoffssäure gelöst und zersetzt wurde, und daß bei der Thermoanalyse das Reaktionsprodukt einen Peak nahe dem Schmelzpunkt des Polycaprolactams zeigte, ist ersichtlich, daß in dem Reaktionsprodukt sowohl Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymerketten, als auch Polycaprolactam-Ketten vorliegen.

Prüfkörper wurden aus dem Reaktionsprodukt, dem Gemisch, dem Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeren und einem Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren durch Spritzgießen hergestellt und die Zugfestigkeit, Izod-Schlagfestigkeit und Wärmeverformungstemperatur dieser Prüfkörper wurden gemäß JIS-Prüfmethode K 6871 bestimmt. Der Schmelzflußindex dieser Materialien wurde ebenfalls gemäß ASTM D 1238 (bei 230°C und einer Belastung von 3,8 kg) bestimmt. Diese drei Formkörper wurden außerdem dem Abschältest unterworfen, um den Grad des Abschälens festzustellen. Bei diesem Test wurde ein Streifen eines Klebebands auf den Bruchquerschnitt eines Prüfkörpers aufgeklebt und dann abgezogen, wobei der Grad des Abschälens visuell ausgewertet wurde.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefaßt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, zeigt das Reaktionsprodukt stark verbesserte Zugfestigkeit und Schlagfestigkeit gegenüber dem Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeren, während das Gemisch keine Verbesserung der Festigkeit gegenüber dem Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren zeigt. Der Schmelzflußindex des Reaktionsprodukts ist weit geringer als der des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeren (bzw. die Schmelzviskosität des ersteren ist weit höher als die des letzteren). Im Gegensatz dazu ist der Schmelzflußindex des Gemisches weit höher als der des Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren (bzw. die Schmelzviskosität des ersteren ist weit niedriger als die des letzteren).

Tabelle 1

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1		
Harz	ST-MA- MMA/N-6 Reaktions- produkt	ST-MA-MMA	ST-MMA/ K-6	ST-MMA Gemisch
Zugfestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> )	750	540	510	520
Izod-Schlagfestig- keit (kg·cm/cm ungekerbt)	38	12	12	12
Wärmeverformungs- temperatur (°C)	115	103	103	95
Schmelzflußindex (g/10 min)	1,7	3,2	28	6
Zustand der Dispersion (Elektronenmikroskopie)	fein <1000 Å	-	grob und ungleich- mäßig <10 µm)	-
Schälen der Formkörper	keine	-	stark	-

ST-MA-MMA: Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methyl-methacrylat-Terpolymeres

ST-MMA: Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeres

N-6: Polycaprolactam (Nylon-6)

### Beispiel 2

Die Reaktion wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Abänderung, daß das Styrol-Terpolymere, das 9 Mol-% Maleinsäureanhydrid und 8 Mol-% Methylmethacrylat enthielt, durch ein anderes Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methyl-methacrylat-Terpolymeres mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 90 000 ersetzt wurde, das einen hohen Anteil an Comonomeren enthielt (d.h. das 20 Mol-% Maleinsäureanhydrid

130015/1033

und 20 Mol-% Methylmethacrylat enthielt). Das gebildete Reaktionsprodukt wurde in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit Hilfe des Lösungsmittel-Fraktioniertests geprüft, wobei die Bildung eines neuen Copolymeren aus Styrol-Copolymerketten und mit diesen verbundenen Polycaprolactamketten bestätigt wurde. Bei der Prüfung durch Elektronenmikroskopie wurde eine feine Dispersion von Teilchen (dispergierte Phase) mit einem Durchmesser von nicht mehr als 2 µm beobachtet. Die physikalischen Eigenschaften eines durch Spritzgießen hergestellten Formkörpers wurden ebenfalls bestimmt; die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 gezeigt.

#### Beispiel 3

Die Reaktion wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Abänderung, daß das in Beispiel 1 verwendete Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymer durch ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methacrylsäure-Terpolymeres mit einem Gehalt an 8 Mol-% Maleinsäureanhydrid und 6 Mol-% Methacrylsäureeinheiten ersetzt wurde. Auch in diesem Beispiel wurde die Bildung eines neuen Copolymeren, das aus Styrol-Copolymerketten und an diese gebundenen Polycaprolactamketten aufgebaut war, sowie einer feinen Dispersion von Teilchen von nicht mehr als 2 µm bestätigt. Die Daten der physikalischen Eigenschaften sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben.

#### Beispiel 4

Nach der Verfahrensweise des Beispiel 1, mit der Abänderung, daß Polyhexamethylenadipamid (LEONA 1200S, Produkt der Asahi Chemical) an Stelle des Polycaprolactams verwendet wurde und das Gemisch bei 280°C schmelzgeknetet wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. Auch in diesem Beispiel wurde die Bildung eines neuen Copolymeren, bestehend aus Styrol-Copolymerketten und Polyhexamethylen-adipamid-Ketten, die miteinander verbunden waren, und einer feinen Dispersion von Teilchen von 5 µm oder weniger, bestätigt. Die Daten für die physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

130015 / 1033

Tabelle 2

	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Harz	ST-MA-MMA/ N-6 Reaktions- produkt	ST-MA-MAA/ N-6 Reaktions- produkt	ST-MA-MMA/ N-6,6 Reaktions- produkt
Zugfestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> )	760	740	750
Izod-Schlagfestigkeit (kg·cm/cm ungekerbt)	35	43	46
Wärmeverformungs- temperatur (°C)	125	116	116
Schmelzflußindex (g/10 min)	2,2	1,3	-
Abschälen der Formkörper	keines	keines	keines

ST-MA-MMA: Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeres

ST-MA-MAA: Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methacrylsäure-Terpolymeres

N-6: Polycaprolactam (Nylon-6)

N-6,6: Polyhexamethylenadipamid (Nylon-6,6)

### Beispiel 5

Nach der Verfahrensweise des Beispiels 1, mit der Abänderung, daß das Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymer durch ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 90 000 und einem Gehalt an 9 Mol-% Maleinsäureanhydrideinheiten ersetzt wurde, wurde eine Reaktion durchgeführt. Auch in diesem Beispiel wurde bestätigt, daß ein neues Copolymeres aus Styrol-Copolymerketten

und mit diesen verbundenen Polycaprolactamketten gebildet worden war. Figur 1 zeigt eine elektronenmikroskopische Fotografie des Reaktionsprodukts, in welchem eine feine Dispersion von Teilchen mit einem Durchmesser von 500 bis 10 000 Å beobachtet wurde. Die Daten der physikalischen Eigenschaften und die Abriebbeständigkeit sind in Tabelle 3 gemeinsam mit den Eigenschaften des in Beispiel 1 erhaltenen Reaktionsprodukts aufgeführt.

Tabelle 3

	Beispiel 1	Beispiel 5
Harz	ST-MA-MMA/N-6 Reaktionsprodukt	ST-MA/N-6 Reaktionsprodukt
Zugfestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> )	750	710
Izod-Schlagfestigkeit (kg·cm/cm umgekerbt)	38	39
Wärmeverformungs- temperatur (°C)	115	112
Schmelzflußindex (g/10 min)	1,7	0,2
Zustand der Dispersion	fein (100-1000Å)	fein (500-1000Å)
Abschälen der Formkörper	keines	keines
Aussehen der Formkörper*	70	50
Abriebverlust (mg)	22	42

ST-MA-MMA: Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeres

ST-MA: Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres  
N-6: Polycaprolactam (Nylon-6)

\* Das Aussehen der Formkörper wird durch die prozentuale Lichtreflexion an der Oberfläche des Formkörpers ausgedrückt. 130015/1033

Beispiel 6

Die Reaktion wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Abänderung, daß das in Beispiel 1 verwendete Styrol-Maleinsäureenhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymer durch ein quaternäres Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Acrylnitril-Copolymeres mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 60 000 ersetzt wurde, das 8 Mol-% Maleinsäureanhydrid-, 12 Mol-% Methylmethacrylat- und 10 Mol-% Acrylnitril-Einheiten enthielt. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise dem Lösungsmittelfraktionier-Test unterworfen, wobei die Bildung eines neuen Copolymeren aus Styrol-Copolymerketten und mit diesen verbundenen Polycaprolactamketten bestätigt wurde. Bei der elektronenmikroskopischen Prüfung wurde eine feine Dispersion von Teilchen von 2 µm oder weniger beobachtet. Die physikalischen Eigenschaften eines durch Spritzgießen erhaltenen Prüfkörpers wurden bestimmt und die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

Beispiel 7

Nach der gleichen Verfahrensweise wie in Beispiel 5, mit der Abänderung, daß das Polycaprolactam durch Polyhexamethylenadipamid (LEONA 1200S) ersetzt wurde und das Gemisch bei 280°C schmelzgeknetet wurde, wurde die Reaktion durchgeführt. Auch in diesem Beispiel wurde die Bildung eines neuen Copolymeren, bestehend aus Styrol-Copolymerketteneinheiten und Polyamidketteneinheiten, die aneinander gebunden waren, und einer feinen Dispersion aus Teilchen von nicht mehr als 5 µm bestätigt. Die Daten der physikalischen Eigenschaften sind in der nachstehenden Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

Der Schmelznetvorgang gemäß Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, wobei ein Styrol-Acrylnitril-Copolymeres (mit einem Gehalt an 30 Gew.-% Acrylnitril) an Stelle des Styrol-Methyl-

methacrylat-Copolymeren verwendet wurde. Bei der Prüfung des resultierenden Gemisches durch Elektronenmikroskopie wurde eine grobe Dispersion von Teilchen in der Größenordnung von 10 µm beobachtet. Fig. 2 zeigt eine elektronenmikroskopische Fotografie dieses Gemisches. Außerdem wurde bei dem Schältest an einem durch Spritzgießen hergestellten Prüfkörper starkes Abschälen beobachtet.

### Vergleichsbeispiel 3

Die Reaktion wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 5 durchgeführt, mit der Abänderung, daß das Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere durch ein niedermolekulares Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 3 500 ersetzt wurde, das 35 Mol-% Maleinsäureanhydrideinheiten enthielt. Die Daten der physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Reaktionsprodukts sind in der nachstehenden Tabelle 4 angegeben. Im Vergleich mit dem Fall, in welchem ein hochmolekulares Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres verwendet wurde (Beispiel 5) ist ein wesentlicher Abfall der mechanischen Festigkeit zu beobachten und das in diesem Beispiel erhaltene Produkt war somit nicht geeignet zur Verwendung als Formmaterial.

Tabelle 4

Harz	ST-MA-MMA	ST-MA/	niedermole-
	AN/N-6 Reaktions- produkt	N-6,6 Reaktions- produkt	kulares ST-MA/N-6 Reaktions- produkt
Zugfestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> )	740	750	350
Izod-Schlagfestigkeit (kg/cm/cm ungekerbt)	38	45	15
Wärmeverformungs- temperatur (°C)	115	115	-
Schmelzflußindex (g/10 min)	1,9	-	15
Abschälen der Formkörper	keines	keines	keines

ST-MA-MMA-AN: Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methyl-methacrylat-Acrylnitril-Quadripolymeres

ST-MA: Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres

N-6: Polycaprolactam (Nylon-6)

N-6,6: Polyhexamethylenadipamid (Nylon-6,6)

#### Vergleichsbeispiel 4

20 Gewichtsteile eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 90 000 und einem Gehalt an 18 Mol-% Maleinsäureanhydrideinheiten und 80 Gewichtsteile Polycaprolactam (UBE Nylon 1014 D der Ube Industries), beide in Pelletform, wurden vermischt und dann mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders bei 250°C schmelzgeknetet. Dabei trat ein wesentlicher Anstieg der Schmelzviskosität mit gleichzeitiger starker Gelbildung im Verlauf der Reaktion ein.

Auf diese Weise konnte kein thermoplastisches Harz erhalten werden.

#### Vergleichsbeispiel 5

In einem Mischlösungsmittel aus Kresol und Methyläthylketon (9:1) wurden 50 Gewichtsteile des gleichen Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren, wie es in Beispiel 5 angewendet wurde, und 50 Gewichtsteile Polycaprolactam gelöst und in Lösung vermischt. Die erhaltene Lösung wurde in Methanol gegeben, um einen Niederschlag zu bilden, der dann gewonnen und unter verminderter Druck von -720 mmHg bei 150°C getrocknet wurde, wobei ein Produkt erhalten wurde. Dieses Produkt wurde durch Lösungsmittelfaktionierung in gleicher Weise wie in Beispiel 1 geprüft. Dabei trat Fraktionierung in das Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymere und das Polyamid ein. Dadurch wurde nachgewiesen, daß das Produkt fast vollständig aus den nicht umgesetzten Polymeren besteht.

Die Daten für die Abriebbeständigkeit und die Chemikalienbeständigkeit des in Beispiel 1 verwendeten Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeren und des Reaktionsprodukts gemäß Beispiel 1 sind in Tabelle 5 angegeben, wobei die Abriebbeständigkeit als Abriebverlust (mg) auf einer Taber-Abriebprüfmaschine und die Chemikalienbeständigkeit in % der kritischen Spannung, bei der Rißbildung auftritt, wenn der Prüfkörper in Kontakt mit der Chemikalie steht, ausgedrückt sind.

Tabelle 6 zeigt die Daten der prozentualen Formschrumpfung während des Spritzgießens des in Beispiel 1 verwendeten Polycaprolactams und des Reaktionsprodukts gemäß Beispiel 1. Die Schrumpfung wurde an einer Platte der Abmessungen 150x150x3 mm gemessen.

Tabelle 7 zeigt die Wasserabsorption des in Beispiel 1 verwendeten Polycaprolactams und des Reaktionsprodukts gemäß Beispiel 1, die aus der Gewichtszunahme errechnet wurde, nachdem ein durch Spritzgießen hergestellter Prüfkörper 40 Minuten lang in heißes Wasser von 80°C getaucht worden war.

Tabelle 5

	Abriebverlust (mg)	Chemikalienbeständig- keit (% kritische Spannung)	
		Äthanol	Gasolin
Reaktionsprodukt aus Beispiel 1	22	0,64	>0,70
ST-MA-MMA Terpolymeres*	85	0,15	0,08

\* In Beispiel 1 verwendetes Styrol-Maleinsäureanhydrid-Methylmethacrylat-Terpolymeres

Tabelle 6

	% Formschrumpfung
Reaktionsprodukt aus Beispiel 1	0,81
Polycaprolactam	1,53

Tabelle 7

	% Wasserabsorption
Reaktionsprodukt aus Beisp. 1	0,8
Polycaprolactam	1,7

Beispiel 8

Zu 100 Gewichtsteilen des in Beispiel 1 erhaltenen Reaktionsprodukts wurden als Stabilisatoren 0,5 Teile Irganox 1076 (Ciba-Geigy) und 0,5 Teile Tinuvin 327 (Ciba-Geigy) gegeben und das Gemisch wurde in einem Extruder schmelzgemischt, um eine Harzmasse herzustellen. Die so erhaltene Masse und das Reaktionsprodukt gemäß Beispiel 1 wurden dem Bewitterungs-Abbautest unterworfen. In diesem Test wurde ein Testkörper 200 Stunder lang in einem Sonnenlicht-Bewitterungsmeßgerät (weather-ometer) belichtet, wonach die Zugfestigkeit, Dehnung und der Vergilbungsgrad bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Aus der Tabelle ist der bemerkenswerte Effekt der Stabilisatoren ersichtlich.

Tabelle 8

Eigenschaften nach 200-stündiger Belichtung  
im Sonnenlicht-Weather-ometer

	Zugfestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> )	% Dehnung	Vergilben
stabilisierte Masse aus Beisp. 8	630	70	leicht
Reaktionsprodukt aus Beisp. 1	550	3	stark

Beispiel 9

80 Teile des in Beispiel 1 erhaltenen Reaktionsprodukts und 20 Teile Glasfasern wurden vermischt und das Gemisch wurde in einem belüfteten Extruder bei 250° bis 270°C geknetet. Die physikalischen Eigenschaften und die Anstreichbarkeit der erhaltenen verstärkten Masse wurden bestimmt. Die Anstreichbarkeit wurde bestimmt, indem ein Prüf-Formkörper mit einem Acryl-Anstrich versehen wurde und danach das Aussehen des

beschichteten Formkörpers visuell beobachtet wurde. Das Haftvermögen der Anstrichschicht wurde ebenfalls an einem Test-Formkörper bestimmt, nachdem dieser 72 Stunden lang in einer feuchten Atmosphäre mit mindestens 98 % relativer Feuchtigkeit bei 50°C konditioniert worden war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammen mit den Ergebnissen gezeigt, die unter Verwendung von glasfaserverstärktem Polystyrol (Vergleichsbeispiel 6) und glasfaserverstärktem Nylon-6 (Vergleichsbeispiel 7) erhalten wurden. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäße glasfaserverstärkte Harzmasse gute Wärmebeständigkeit und Anstreichbarkeit sowie ausgezeichnete mechanische Eigenschaften besitzt.

Tabelle 9

## Eigenschaften von glasfaserverstärkten Harzen

Harz	Reaktionsprodukt aus Beispiel 1	Beisp. 9 Vergleichsbeisp. 6	Vergl. beisp. 7
% Glasfasern		20	20
Zugfestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> )		1 100	850
Biegefestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> )		1 500	1 000
Biegemodul (kg/cm <sup>2</sup> )		60 000	60 000
Izod-Schlagfestigkeit (kg.cm/cm)		5	2
Wärmeverformungstemperatur (°C)		185	102
Aussehen der angestrichenen Formkörper		gut	schlecht
Haftung des Überzugs		gut	schlecht

130015/1033

DFA-13 455

3037520

- 38 -

FIG. 2



5 $\mu$

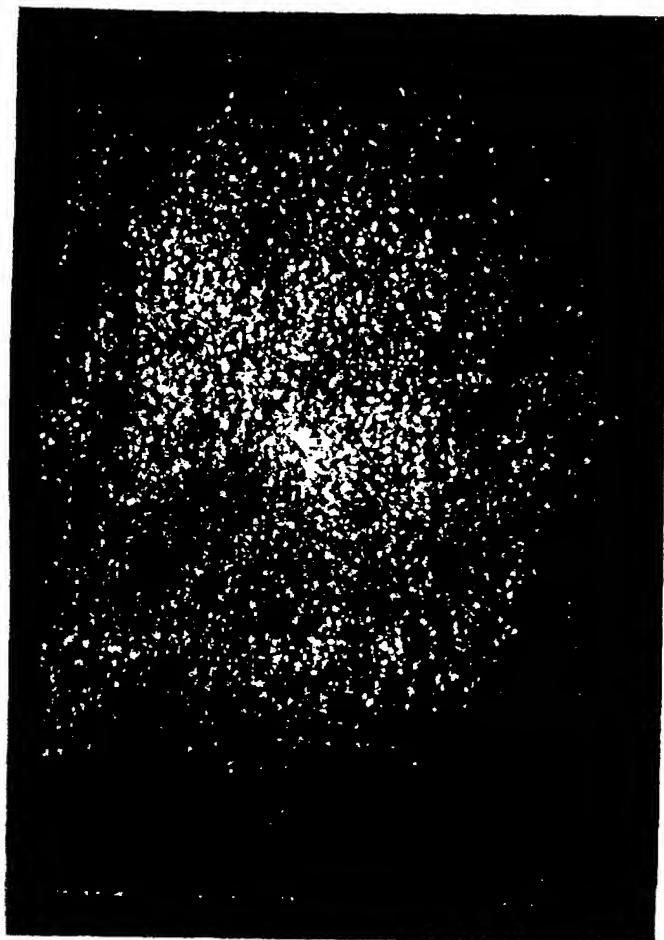
130015/1033

Nummer: 30 37 520  
Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 G 81/02  
Anmeldetag: 3. Oktober 1980  
Offenlegungstag: 9. April 1981

-39-

3037520

FIG. I



5 $\mu$

130015/1033

ORIGINAL INSPECTED

DERWENT-ACC-NO: 1981-27567D

DERWENT-WEEK: 198116

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Copolymer with good mechanical strength,  
dimensional  
stability etc. - prep'd. by melt mixing polyamide with  
styrene!-unsatd. di:carboxylic acid anhydride  
copolymer

INVENTOR: FUKUDA, K; KASAHARA, H ; SUZUKI, H ;  
TAZAKI, K

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI DOW LTD[ASAF] , ASAHI  
KASEI KOGYO KK[ASAHI]

PRIORITY-DATA: 1980JP-0013560 (February 8, 1980) ,  
1979JP-0127298 (October 4,  
1979) , 1979JP-0129467 (October 9, 1979) , 1979JP-0146506  
(November 14, 1979)  
, 1979JP-0129647 (October 9, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	
PAGES	MAIN-IPC		
DE 3037520 A	April 9, 1981	N/A	000
N/A			
DE 3037520 C	July 11, 1991	N/A	000

N/A			
FR 2466482 A	April 30, 1981	N/A	000
N/A			
GB 2060649 A	May 7, 1981	N/A	000
N/A			
GB 2060649 B	July 13, 1983	N/A	000
N/A			
IT 1132912 B	July 9, 1986	N/A	000
N/A			
JP 56050931 A	May 8, 1981	N/A	000
N/A			
JP 56053134 A	May 12, 1981	N/A	000
N/A			
JP 56070055 A	June 11, 1981	N/A	000
N/A			
JP 56110761 A	September 2, 1981	N/A	000
N/A			
JP 85047304 B	October 21, 1985	N/A	000
N/A			
JP 85059257 B	December 24, 1985	N/A	000
N/A			
JP 86056249 B	December 1, 1986	N/A	000
N/A			
JP 86060097 B	December 19, 1986	N/A	000
N/A			
US 4421892 A	December 20, 1983	N/A	000
N/A			

#### APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 56050931A	N/A	1980JP-0013560
February 8, 1980		

JP 56053134A	N/A	1979JP-0146506
November 14, 1979		
JP 56070055A	N/A	1979JP-0127298
October 4, 1979		
JP 56110761A	N/A	1979JP-0129467
October 9, 1979		
US 4421892A	N/A	1982US-0375685
6, 1982		May

INT-CL (IPC): C08G069/48, C08G081/02 , C08K007/14 ,  
C08L025/00 ,  
C08L077/00 , C08L087/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3037520A

BASIC-ABSTRACT:

Copolymer (I) contg. styrene copolymer chains and polyamide chains chemically linked to each other is novel and is prep'd. by mixing a styrene copolymer (II) contg. 85-98 mol.% styrene cpd. and 2-15 mol.% alpha,beta-unsatd. dicarboxylic acid anhydride with a mol. wt. of 10,000-300,000 at 260-330 deg.C under sufficient shear so as to react with the polyamide (III).

(I) has good mechanical strength, high dimensional stability, good processability, good resistance to chemicals, heat and abrasion and reduced hygroscopic properties compared to polyamides. (I) can be used for films,

boards, laminates, fibres, bottles, foams and for wire coatings.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3037520C

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Thermoplastic copolymers are derived from a styrene copolymer and a polyamide

the two polymers units being chemically bonded to each other.

The styrene

copolymer has a mol wt of 10000-300000 and comprises 40-96 mol % of styrene,

2-30 mol% of an alpha, beta-unsatd dicarboxylic acid anhydride and 2-58 mol% of

an alpha, beta-unsatd carboxylic acid ester with opt. up to 30 mol% of

acrylo-nitrile, acrylic acid and/or methacrylic acid.

The polyamide has a mol. wt. of 5000-50000. The microstructure of the polymer

material displays a fine dispersion, the dispersed phase having an average

particle size of no more than 5 micron.

USE/ADVANTAGE - The copolymers form glass fibre reinforced resin articles with

good heat resistance and coating properties and good mechanical properties.

(15pp)

US 4421892A

Thermoplastic polymeric material is described contg. novel

copolymer (I). (I) contains (a) 10-65 wt.% (based on wt. of (I)) of polymer chain units A having molecular wt. of 30000-300000 derived from a hard styrene copolymer and (b) 90-35 wt.% of polymer chain units B having molecular wt. of 10000-50000 derived from polyamide. The styrene copolymer includes 2-30 mol.% of alpha,beta-unsatd. dicarboxylic acid anhydride and styrene cpd. The polymeric material has a fine dispersion microstructure of not greater than 5 pref. less than 2, in average particle diameter of the disperse phase.

Thermoplastic polymeric material is prep'd. by melt-kneading (I) at temp. of 260-330 deg.C. and a shearing rate of not lower than 100/sec. under the absence of radical generating catalyst.

Material has good mechanical strength, high dimensional stability, good mouldability and good resistance to chemicals, heat and abrasion.  
(17pp)(

**TITLE-TERMS:** COPOLYMER MECHANICAL STRENGTH  
DIMENSION STABILISED PREPARATION  
MELT MIX POLYAMIDE POLYSTYRENE  
UNSATURATED DI CARBOXYLIC ACID  
ANHYDRIDE COPOLYMER

**ADDL-INDEXING-TERMS:**  
FILM BOARD FIBRE LAMINATE BOTTLE FOAM

WIRE COATING

DERWENT-CLASS: A13 A23

CPI-CODES: A04-C04A; A04-F05; A05-F01D; A10-E;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0011 0038 0218 0226 1283 2000 2014 2180 2197  
2198 2214 2266 2268  
2334 2513 2522 2524 2536 2560 2562 2571 2585 2599 2600 2602  
2604 2607 2617 2628  
2629 2635 2651 2657 2667 2718 2726 2727 2781 0013 0306 1410  
1417 1804 0307 0377  
0496 0503 0538 1411 1418 1450 1723  
Multipunch Codes: 011 02& 028 034 040 055 056 104 105 106  
141 155 157 192 193  
231 24& 247 27& 308 309 31- 329 331 353 359 381 392 394 396  
435 437 441 443 444  
477 481 491 502 512 514 532 533 535 541 542 545 551 556 560  
566 567 573 575 583  
589 592 593 597 598 604 608 652 688 723 011 02& 028 034 040  
055 056 072 074 076  
077 081 082 104 105 106 141 155 157 192 193 231 24& 247 28&  
308 309 31- 329 331  
353 359 381 392 394 396 435 437 441 443 444 477 481 491 502  
512 514 532 533 535  
541 542 545 551 556 560 566 567 573 575 583 589 592 593 597  
598 604 608 652 688  
723 011 02& 034 040 055 056 104 105 106 141 155 157 160 206  
207 231 24& 247 27&  
308 309 31- 329 331 353 359 381 392 394 396 435 437 441 443  
444 477 481 491 502

512 514 532 533 535 541 542 545 551 556 560 566 567 573 575  
583 589 592 593 597  
598 604 608 652 723 011 02& 034 040 055 056 072 074 076 077  
081 082 104 105 106  
141 155 157 160 206 207 231 24& 247 28& 308 309 31- 329 331  
353 359 381 392 394  
396 435 437 441 443 444 477 481 491 502 512 514 532 533 535  
541 542 545 551 556  
560 566 567 573 575 583 589 592 593 597 598 604 608 652 723